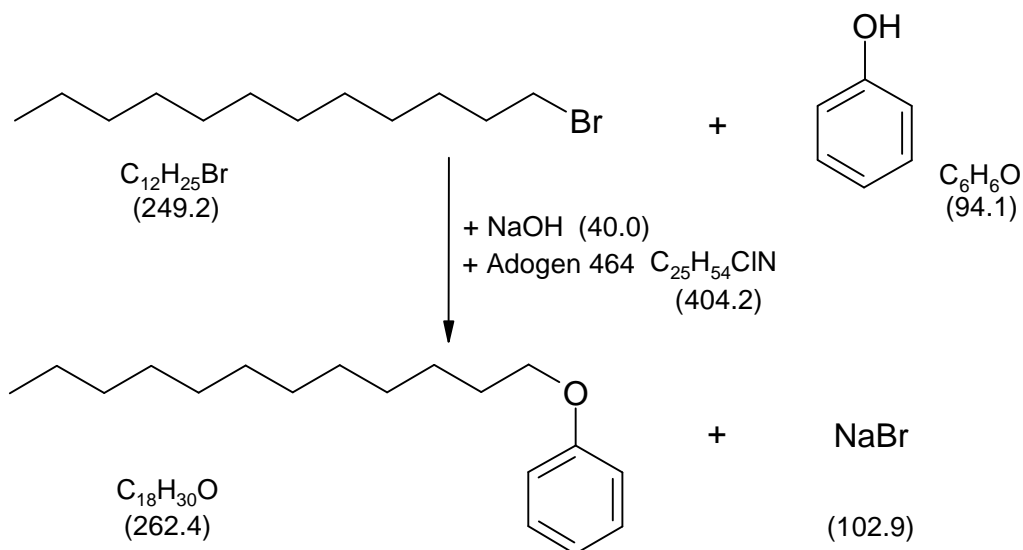


## 4029 Síntese de éter dodecilfenílico a partir de bromodecano e fenol



### Classificação

#### Tipos de reação e classes das substâncias

síntese de éter de Williamson, substituição nucleofílica, catálise de transferência de fase bromoalcano, fenol, éter

#### Técnicas de trabalho

aquecimento sob refluxo, agitação com barra de agitação magnética, extração, agitação, filtração, evaporação com rotaevaporador, destilação sob pressão reduzida, destilação em coluna, aquecimento com banho de óleo

### Instruções (escala em batelada de 10 mmol)

#### Materiais

frasco de 10 mL de duas bocas ou frasco de 10 mL com fundo redondo equipado com adaptador de Claisen, condensador de refluxo, funil de separação, sistema de destilação Kugelrohr ou de microdestilação, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, rotaevaporador, bomba de vácuo, banho de óleo

#### Substâncias de Partida

Bromododecano (pe 139 °C/13 hPa produto obtido em NOP 4028)	2,49 g (2,39 mL, 10,0 mmol)
Hidróxido de sódio	0,480 g (12,0 mmol)
Fenol (pf 41 °C, pe 182 °C)	1,13 g (12,0 mmol)
Cloreto de metil-trioctil-amonio	

(Adogen 464 ou Aliquat 336)	0,05 g (0,1 mmol)
Água	2,5 mL (139 mmol)
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55 °C)	40 mL
Solução aquosa de hidróxido de sódio (2 M)	10 mL
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 1 g

### Reação

Em um frasco de 10 mL de duas bocas de fundo redondo equipado com barra de agitação magnética e condensador de refluxo são colocados 0,480 g (12,0 mmol) de hidróxido de sódio, 1,13 g (2,39 mL, 12,0 mmol) de fenol, 2,49 g (10 mmol) de bromododecano e 0,05 g de Adogen 464, em 2,5 mL de água. A mistura é aquecida sob forte agitação por 6 horas em banho de óleo a 115 °C, até completa reação do bromododecano. O curso da reação é acompanhado por cromatografia em camada delgada ou a gás (ver Caracterização).

### Etapa final

Após diminuição da temperatura, a mistura reacional é extraída com 10 mL de éter metil *terc*-butílico. A fase aquosa é novamente extraída três vezes com 10 mL de metil *terc*-butil éter cada, então, as fases orgânicas combinadas são lavadas com 10 mL de solução de hidróxido de sódio 2 M e após com 10 mL de água. A fase orgânica é seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após filtração do agente filtrante, o solvente é evaporado em rotaevaporador. Rendimento bruto: 2,49 g.

O produto bruto é destilado em um sistema de destilação Kugelrohr a  $5,5 \cdot 10^{-2}$  hPa e 152 °C. Rendimento: 2,28 g (8,69 mmol, 87%); líquido incolor, que solidifica após algum tempo.

### Gerenciamento dos resíduos

#### Reciclagem

O éter metil *terc*-butílico evaporado é coletado e redistilado.

#### Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênio
resíduo de destilação	dissolver em uma pequena porção de acetona, então: solvente orgânico, contendo halogênio
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

#### Tempo

reação: 4,5 horas

destilação: 2-3 horas

#### Possíveis Intervalos

Após aquecimento sob refluxo

Após extração

Antes da destilação

#### Grau de dificuldade

Médio

## Instruções (escala em batelada de 100 mmol)

### Materiais

frasco de 100 mL com duas ou três bocas, condensador de refluxo, funil de separação, sistema de destilação, coluna de Vigreux de 10 cm, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, rotaevaporador, bomba de vácuo, banho de óleo

### Substâncias de Partida

Bromododecano (pe 139 °C/13 hPa, produto obtido em NOP 4028)	24,9 g (23,9 mL, 100 mmol)
Hidróxido de sódio	4,80 g (120 mmol)
Fenol (pf 41 °C, pe 182 °C)	11,3 g (120 mmol)
Cloreto de metil-trioctil amônio (Adogen 464 ou Aliquat 336)	0,5 g (1,2 mmol)
Água	25 mL (1,4 mol)
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55 °C)	100 mL
Solução aquosa de hidróxido de sódio (2 M)	25 mL
Sulfato de sódio para secagem	aproximadamente 5 g

### Reação

Em um frasco de 100 mL com duas ou três bocas com barra de agitação magnética e condensador de refluxo são adicionados 4,80 g (120 mmol) de hidróxido de sódio, 11,3 g (120 mmol) de fenol, 24,9 g (23,9 mL, 100 mmol) de bromododecano e 0,5 g de Adogen 464 em 25 mL de água. A mistura é aquecida sob forte agitação por 6 horas em um banho de óleo a 115 °C, até completa reação do bromododecano. O curso da reação é acompanhado por cromatografia em camada delgada ou a gás (ver Caracterização).

### Etapa final

Após diminuição da temperatura, a mistura reacional é extraída com 25 mL de éter metil *terc*-butílico. A fase aquosa é novamente extraída três vezes com 25 mL de éter metil *terc*-butílico cada e então, as fases orgânicas combinadas são lavadas com 25 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio 2 M e após com 25 mL de água. A fase orgânica é seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após filtração do agente secante, o solvente é evaporado em rotaevaporador. Rendimento bruto: 24,2 g.

O produto bruto é destilado por fracionamento em uma coluna de Vigreux de 10 cm. Para evitar a solidificação do destilado na torre de destilação esta é resfriada com ar em substituição à água.

Rendimento: 21,8 g (83,1 mmol, 83%); temperatura de destilação 131 °C, líquido incolor, o qual solidifica após algum tempo.

### Gerenciamento dos resíduos

#### Reciclagem

O éter metil *terc*-butílico evaporado é coletado e redistilado.

#### Disposição dos resíduos

<b>Resíduo</b>	<b>Disposição</b>
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênios
resíduo da destilação	diluir em pequena porção de acetona, então: solvente orgânico, contendo halogênio
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

**Tempo**

Reação: 5 horas

Destilação: 2-3 horas

**Possíveis Intervalos**

após aquecimento sob refluxo

após extração

antes da destilação

**Grau de dificuldade**

Médio

**Instruções (escala em batelada de 1 mol)****Materiais**

frasco de 1 L com duas ou três bocas, condensador de refluxo, funil de separação, torre de destilação, coluna de Vigreux de 30 cm com jaqueta para vácuo e camada reflectiva, adaptador receptor do tipo "pig type", agitador magnético com aquecimento, rotaevaporador, bomba de vácuo, banho de óleo

**Substâncias de Partida**

Bromododecano (pe 139 °C/13 hPa; produto obtido em NOP 4028)	249 g (239 mL, 1,00 mol)
Hidróxido de sódio	48,0 g (1,20 mol)
Fenol (pf 41 °C, pe 182 °C)	113 g (1,20 mol)
Cloreto de metil trioctil amônio (Adogen 464 ou Aliquat 336)	5 g (0,012 mol)
Água	200 mL (11,1 mol)
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55 °C)	1,00 L
Solução aquosa de hidróxido de sódio (2 M)	200 mL
Sulfato de sódio para secagem	

**Reação**

Em um frasco de 1 L com duas ou três bocas equipado com barra de agitação magnética e condensador de refluxo, são colocados 48,0 g (1,20 mol) de hidróxido de sódio, 113 g (1,20 mol) de fenol, 249 g (239 mL, 1,00 mol) de bromododecano e 5 g de Adogen 464 em 2,5 mL de água, os quais são aquecidos sob forte agitação, por 6 horas, em banho de óleo a 115°C, até

a reação completa do bromododecano. O curso da reação é acompanhado por cromatografia em camada delgada ou a gás (ver Caracterização).

### **Etapa final**

Após diminuição da temperatura, a mistura reacional é agitada com 250 mL de metil *terc*-butílico. A fase aquosa é novamente extraída por três vezes com 250 mL de éter metil *terc*-butílico cada, então a fase orgânica é lavada com 200 mL de NaOH 2 M e após com 200 mL de água. A fase orgânica é seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Após filtração do agente secante, o solvente é evaporado. Rendimento bruto: 246 g

O produto bruto é destilado por fracionamento em uma coluna de Vigreux de 30 cm. Para evitar a solidificação do destilado, a torre de destilação é resfriada com ar e não com água.

Rendimento: 221 g (0,842 mol, 84%); temperatura de destilação 145 °C, líquido incolor, que solidifica após repouso.

### **Gerenciamento de resíduos**

#### **Reciclagem**

O éter metil *terc*-butílico evaporado é coletado e redistilado.

#### **Disposição dos resíduos**

<b>Resíduo</b>	<b>Disposição</b>
fase aquosa	misturas de solvente e água, contendo halogênio
resíduo de destilação	dissolver em pequena porção de acetona, então: solvente orgânico, contendo halogênio
sulfato de sódio	resíduo sólido, livre de mercúrio

#### **Tempo**

Reação 12 horas

Destilação 6 horas

#### **Possíveis Intervalos**

Após aquecimento sob refluxo

Após extração

Antes da destilação

#### **Grau de dificuldade**

Médio

## Caracterização

### Monitoramento da reação com CCD

Preparo da amostra:

Utilizando uma pipeta Pasteur, retirar uma gota da mistura reacional e diluir com 0,5 mL de éter etílico.

Condições (CCD):

Adsorvente: folha de alumínio para CCD (sílica gel 60)

Eluente: éter de petróleo (60-80 °C)

Agente para visualização: a placa é mergulhada em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M e após seca com secador a ar quente.

R<sub>f</sub> (éter dodecilfenílico) 0,22

R<sub>f</sub> (bromododecano) 0,53

### Monitoramento da reação com CG

Preparo da amostra:

Utilizando uma pipeta Pasteur, retirar uma gota do produto puro e diluir com 10 mL de diclorometano. Injetar 0,2 µL dessa solução.

Condições (CG):

coluna: DB-1, comprimento 28 m, di 0,32 mm, filme 0,25 µm

injetor: injeção on-column

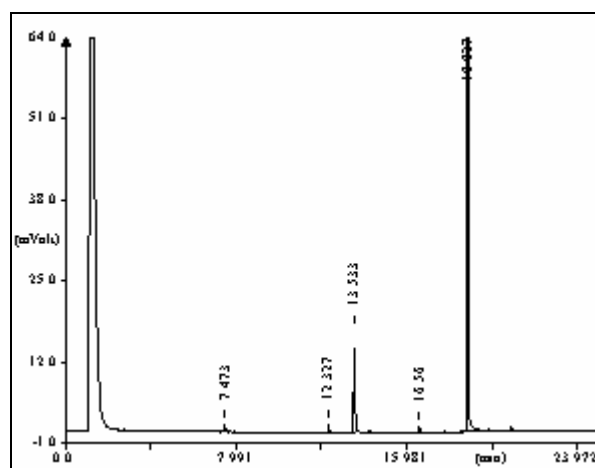
gás de arraste: hidrogênio (40 cm/s)

forno: 90 °C (5 min), 10 °C/min a 240 °C (30 min)

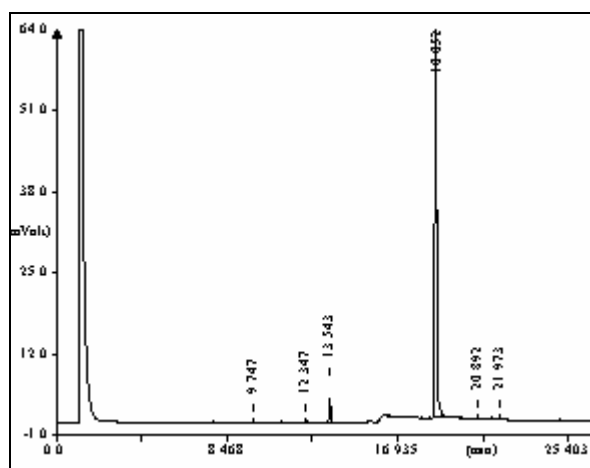
detector: FID, 270 °C

A concentração percentual foi calculada a partir das áreas de pico.

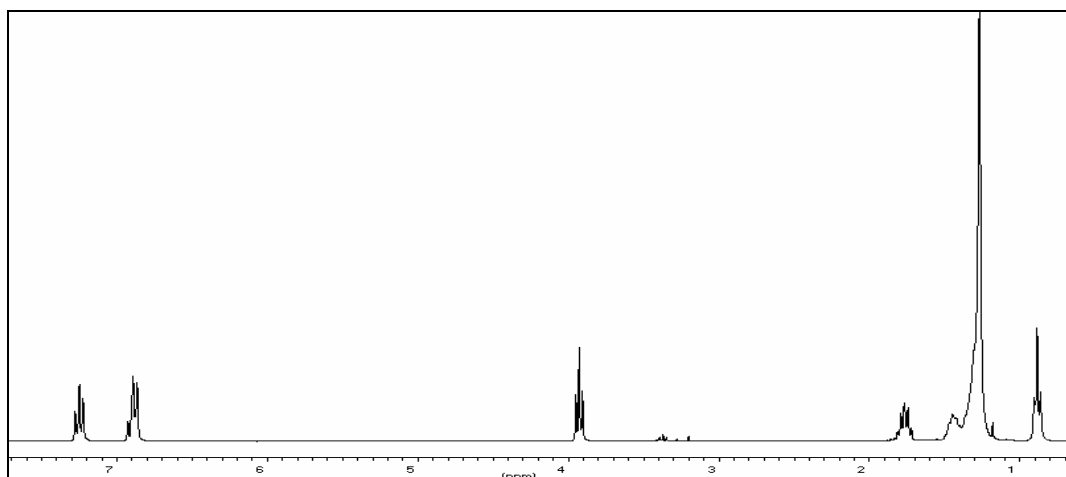
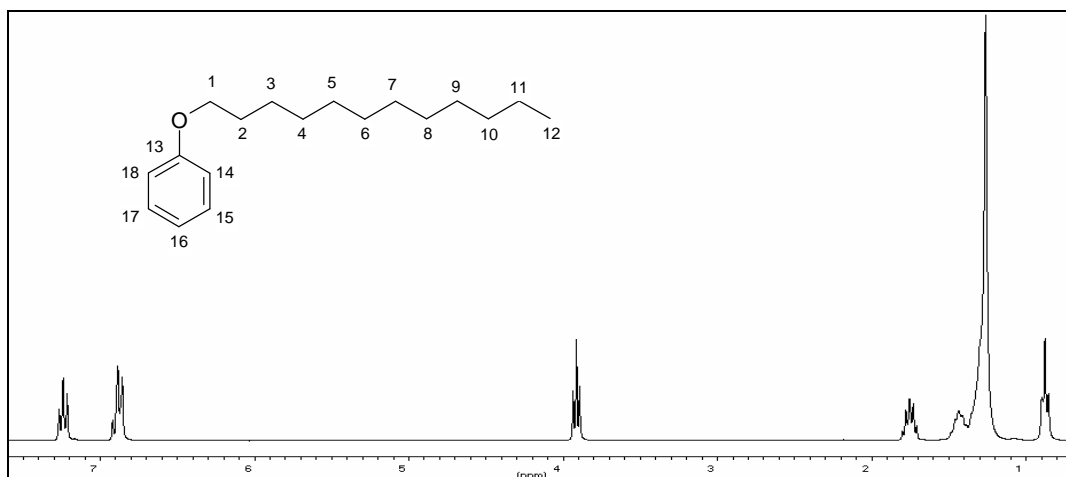
#### CG do produto bruto (1 mol)



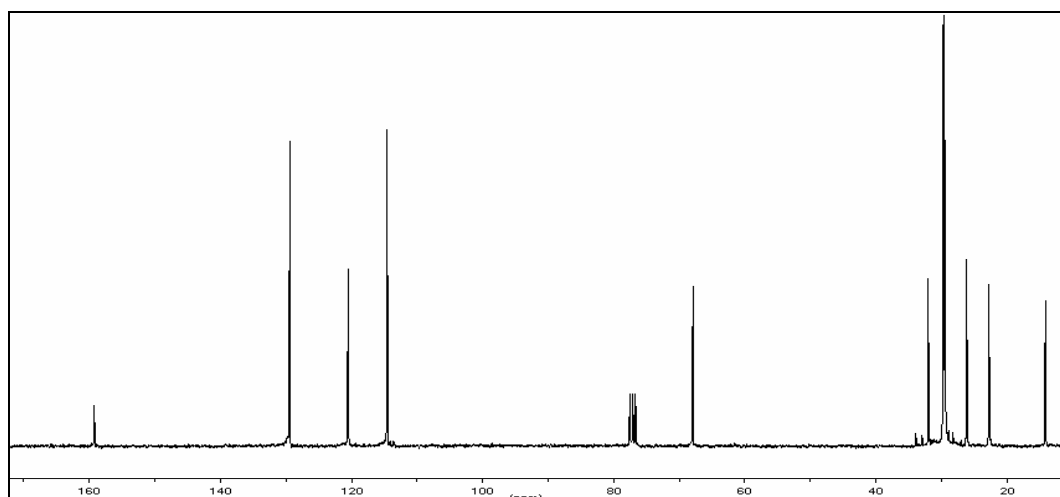
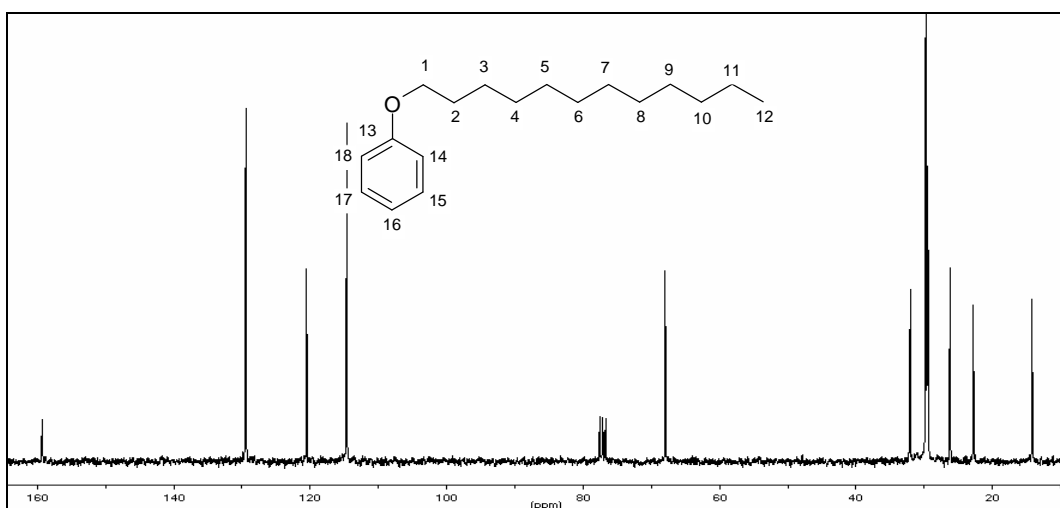
#### CG do produto puro (1 mol)



Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %	
		produto bruto	produto puro
18,85	produto (éter dodecilfenílico)	94,4	98,3
13,54	reagente (bromododecano)	4,4	1,1
outros	impurezas desconhecidas	< 0,5 por pico	< 0,5 por pico

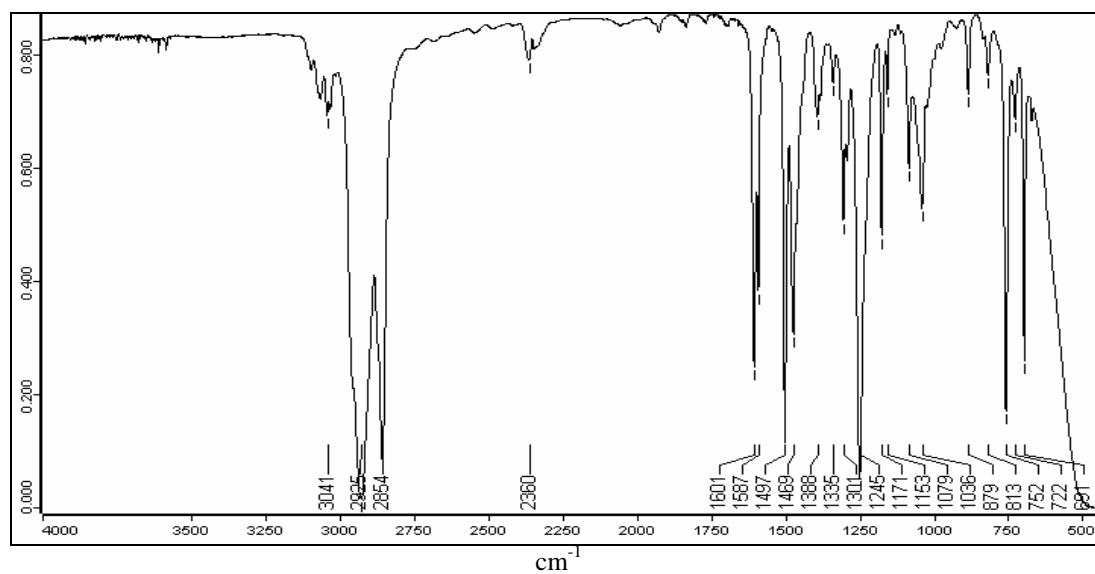
**Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto bruto (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto puro (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
0,88	t	3	12-H
1,27	m	16	$\text{CH}_2$ remanescente
1,44	m	2	3-H
1,75	m	2	2-H
3,91	t	2	1-H
6,88	m	3	14-H, 16-H, 18-H
7,25	dd	2	15-H, 17-H

**Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto bruto (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )****Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto puro (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Atribuição
14,0	C-12
22,7	C-11
67,9	C-1
114,5	C-14, C-18
120,4	C-16
129,4	C-15, C-17
159,2	C-13
76,5-77,5	solvente



**Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)**

( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3070, 3041	estiramento C-H-, areno
2995	estiramento C-H-, alcano
2854	estiramento C-H-, alcano, éter
1601, 1587, 1497	estiramento C=C-, areno